[19]中华人民共和国专利局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94118132.4

[51]Int.Cl6

C03C 3/11

[43]公开日 1995年7月19日

[22]申请日 94.11.2

|30|优先权

[32]93.11.3 [33]CS[31]2338-93

[71]申请人 化学技术大学

地址 捷克布拉格

|72||发明人 拉达・米洛斯拉夫

沙射克・拉吉斯拉夫

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 代理人 刘国平

C03C 3/095 C03C 3/087

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 折射率高于1.52的无铅晶体玻璃 [57]摘要

本发明提供一种折射率高于 1.52 的无铅晶体玻璃, 该玻璃用于人工和机器制造实用玻璃器皿, 特别是那些具有豪华的特征、高的光泽和透光性且抗水解性, 适用于多种装饰及抛光的加工方法。该种玻璃含有硅、铝、钴、铅、钛、钙、镁、锌、钾、钠、锑、铁氧化物、硫酸盐和氯化物, 以及至少一种选自铒、钕、铈、钴、镍、锰氧化物和硒化合物的组分。

1、折射率大于1.52、特别适用于人工或机器 制造实用玻璃产品的无铅晶体玻璃,含有二氧化硅Si O2, 氧化铝Al2O3, 二氧化锆ZrO2, 二氧化 铪Hf O2, 二氧化钛Ti O2, 氧化钙Ca O, 氧化 镁Mg O, 氧化锌Zn O, 氧化钾K2O, 氧化钠 Na2O, 三氧化锑Sb2O3, 三氧化铁Fe2O3, 硫酸盐、氯化物以及至少一种选自氧化铒Er2O3, 氧化钕Nd2O3, 氧化铈CeO2, 氧化钴CoO, 氧化镍Ni O, 氧化锰以及硒化合物的组分, 其特征在 于, 其组成为: 含量5 0 至7 5 % (重量) 的二氧硅S i O2, 0.05%至10% (重量) 的氧化铝Al2 O3, 0.05 至15% (重量) 的二氧化锆Zr O2, 0.001至2.5% (重量) 的二氧化铪, 0.00 1 至5 % (重量) 的二氧化钛Ti O2, 2 至9 % (重 量) 的氧化钙CaO, 0.001至6% (重量) 的氧 化镁Mg O, 0.05 至10% (重量) 的氧化锌Zn O, 0.1至10% (重量)的氧化钾K2O,5至1 6 % (重量) 的氧化钠Na2O, 0.05 至2.5 % (重量) 的三氧化锑S b 2 O 3 , 在0 . 0 0 5 至0 . 0 3 5 % (重量) 范围内的以三氧化铁Fe 2 O 3 表示 的总铁量,同时,该玻璃进一步包含0.001至1. 2 5 % (重量) 的硫酸盐S O 4 2 - 和氯化物C 1 -, 以及0.00005至0.8105% (重量)的至 少一种选自氧化铒Er2O3,氧化钕Nd2O3,氧 化铈CeO2, 氧化钴CoO, 氧化镍NiO, 氧化锰 和硒化合物的组分, 所述的全部组分之和至少为99.

6% (重量)。

- 2、如权利要求1 所述的折射率高于1.52的晶体无铅玻璃, 其特征在于, 其组成中具有含量为0.0001至0.75% (重量)的硫酸盐S O 42 和0.001至0.5% (重量)的氯化物C1 -。
- 3、如权利要求1或2所述的折射率高于1.52的晶体无铅玻璃, 其特征在于, 其组成中具有至少一种选自如下含量的化合物: 0.0001至0.2%(重量)的氧化铒Er2O3,0.0001至0.2%(重量)的氧化钕Nd2O3,0.001至0.2%(重量)的氧化铈CeO2,0.00005至0.0005%(重量)的氧化钴CoO,0.00001至0.05%(重量)的氧化镍NiO,以重计数氧化锰表示的0.005%(重量)的氧化镍NiO,以重计数氧化锰表示的0.005%(重量)的氧化锰
- 4、如权利要求1至3所述的折射率高于1.52的晶体无铅玻璃, 其特征在于, 其组成中具有至少一种选自如下含量的氧化物: 0.05至6%(重量)的氧化钡BaO, 0.001至5%(重量)的氧化硼B2O3, 0.001至1.5%(重量)的氧化磷P2Os以及0.001至1.5%(重量)的氧化锂Li2O。
- 5、如权利要求1至3或权利要求1至4所述的折射率高于1.52的晶体无铅玻璃,其特征在于,其组成中具有至少一种选自如下含量的化合物:0.05至5%(重量)的二氧化锡SnO2,0.05至2%(重量)的氧化镧La2O3,0.05至10%(重量)的氧化铋Bi2O3,0.001至0.1%(重量)

的氧化钼Mo O₃ 以及0.001 到0.5% (重量) 的氧化钨WO₃。

折射率高于1.52的无铅晶体玻璃

本发明涉及折射率高于1.52的无铅晶体玻璃,该玻璃用于人工和机器制造实用玻璃器皿,特别是那些具有豪华特征,高的光泽和透光性的玻璃器皿。该种玻璃含有二氧化硅SiO2,氧化铝Al2O3,二氧化锆ZrO2,二氧化铪HfO2,二氧化钛TiO2,氧化钙CaO,氧化镁MgO,氧化锌ZnO,氧化钾K2O,氧化钠Na2O,三氧化二锑Sb2O3,三氧化二铁Fe2O3,硫酸盐、氯化物以及至少一种选自氧化铒Er2O3,硫酸盐、氯化物以及至少一种选自氧化铒Er2O3,氧化钕Nd2O3,氧化铈CeO2,氧化钴CoO,氧化镍NiO,氧化锰以及硒化合物的组分。

A. Smr ček 在the joural Sklar a keramik 38, (1988), p. 286-294 中指出,那些强调低的价格的所谓廉价晶体玻璃,其折射率在约1.51这一值左右波动,一些制造商在其中使用了氧化钡BaO和氧化铅PbO,但是使用量很少。这种特殊的晶体玻璃类型已表明可以得到更加精致的制品,其折射率被控制并被保持在接近1.52。通过添加氧化钡BaO、氧化锌ZnO,以及视情况而定,甚至较小量的氧化铅PbO,正如例如自1987年起的德国专利No.2839645所述的,该专利的玻璃含有如下成分(重量百分数):二氧化硅SiO265至75,氧化铝Al2O30.

至8, 氧化钠Na2O 7至15, 氧化钾K2O 0 至10, 氧化锂Li2O 0至3, 氧化钡BaO 至6 , 氧化锌ZnO 0 . 2 至3 , 氧化铅PbO 至10以及二氧化钛TiO2 0.2至5。本发明覆 盖了这一化学组成,除了二氧化钛Ti O2, 与现有的 大多数晶体玻璃制造使用了氧化铅含量P b O ≥2 4 % (重量) 相比, 本发明的这种类型的晶体玻璃的制造不 使用铅和高含量的铅。还有必要参考已公开的1986 年日本专利申请No.61270234, 虽然该申请 涉及的是萤光灯的玻璃类型,但其组分与晶体玻璃类似。 该发明的玻璃类型包含重量百分数为6 5 至7 5 的二氧 化硅Si O2, 1 至2.5 的氧化铝Al 2 O3, 0. 001至0.02的三氧化二铁Fe2O3,10至1 8 的氧化钠Na2O,0至2的氧化钾K2O,其中氧 化钠和氧化钾之和在10至18的范围内,1至10的 氧化钙CaO,0.5 至6 的氧化镁MgO, 其中氧化 钙和氧化镁之和在2至15的范围内, 0.1至2的氧 化钡, 1 至3 的氧化硼B₂O₃, 以及0.2 至2 的三 氧化锑S b 2 O 3 , 其中氧化钡、氧化硼和氧化锑之和 在1 . 4 至6 % (重量) 的范围内。

对于那些具有豪华特征、且又是主要以切割来装饰的产品来说,在需要折射率值大于等于1.545的情况下,使用铅以及高铅晶体玻璃类型。目前,玻璃的无害卫生特性是优先考虑的,特别是考虑到其浸出液中铅和钡的含量,同样重要的是空气的纯度及其影响。关于这样一个事实,即在那些特殊晶体玻璃类型的制造中,所期望的折射率值的升高很大程度上是由于氧化铅和氧化钡含量的增加,上面所说的所需的卫生特性很难减少

这类玻璃的制造中的溶解问题。.

上述的不足之处可以通过公开的捷克斯洛伐克专利申请No.1344-91 (相当于欧洲专利申请No.92909183.3) 加以改进,所推荐的晶体无铅玻璃的化学组成与下述一致: 重量百分数为50至65的二氧化硅SiO2,0.1至10的二氧化铝Al2O3,0.5至17的二氧化锆ZrO2,10至22的氧化钾K2O和/或氧化钠Na2O,2至10的氧化钙CaO和/或氧化镁MgO,和0.01至0.025的三氧化铁Fe2O3,以及下述含有0.1至10%(重量)的氧化钡BaO,氧化锌ZnO,氧化硼B2O3以及氧化锂Li2O和痕量至1%(重量)的三氧化锑Sb2O3中的一种或其组合。作为更进一步的改进,含有痕量至1%(重量)的二氧化钛TiO2和二氧化锡SnO2中的个别化合物或其组合。

已公开的1991 年欧洲专利申请No.9112 1730.5 也给出了无铅锌—硅晶体玻璃的组成。该发明的玻璃含有重量百分数为65 至70 的二氧化硅S i O_2 , 6 至9 的氧化钙CaO, 4 至12 的氧化钾 K_2 O, 4 至12 的氧化钠 Na_2 O, 0.5 到5 的氧化硼 B_2 O₃, 4 至7 的氧化锌ZnO, 1 至1 的三氧化锑S b₂O₃ 以及1 至6 的二氧化锆ZrO₂ 和/或二氧化钛TiO₂。

根据已公开的1988年日本专利申请No.63 147843, 二氧化锆ZrO2可被用来作为一种耐化学玻璃的一种成分, 该种玻璃的组成 (重量百分数)为:63至67的二氧化硅SiO2,4至4.8的氧化硼B2O3,4至5.5的氧化铝Al2O3,0至

4 的二氧化钛 $Ti O_2$, 2.5 到3.6 的氧化镁Mg O, 4.7 至8.7 的氧化钙Ca O, 0 至5 的氧化钡 Ba O, 7.5 至13.9 的氧化钠 $Na_2 O$, 0 至2 的氧化钾 $K_2 O$, 其中氧化钠和氧化钾之和在8 至15.5 的范围内, 0 至1 的三氧化铁 $Fe_2 O_3$ 以及0 至5 的二氧化锆 $Zr O_2$ 。

下一组是由除二氧化锆Zr O2 以外还含有氧化锶 SrO的一些发明所组成。根据1977年美国专利N o. 4065317, 这一类型包括强耐化学玻璃, 这 种玻璃适用于制药目的、科学和生物领域。这种玻璃的 组成为 (摩尔百分数) 75 至82 的二氧化硅Si O2, 2 至8 的二氧化锆Zr O2, 1 至5 的氧化铝A1 2 O3, 2 至1 0 的Na 2 O, 2 至1 0 的氧化钾K 2 O, 2 至 10 的氧化锶CaO, 2 至10 的氧化锶SrO, 2 至 10 的氧化钡BaO, 而不含有氧化硼B2O3。根据 1991年的欧洲专利申请No.405579, 氧化 锶Sr O还在包装玻璃中作为一种组分使用,这种包装 玻璃具有下述组分 (重量百分数): 45 至70 的二氧 化硅S i O2, 5 至1 6 的二氧化锆Z r O2, 1 0 至 3 0 的碱金属氧化物,超过1 2 的二价金属氧化物,以 及超过5 的三价金属氧化物, 其中, 作为碱金属的考虑 钠Na、钾K或锂Li; 镁Mg, 钙Ca, 锶Sr, 锌 Zn 或钡Ba 被归为二价金属; 铝Al, 铁Fe 或硼B 归为三价金属。氧化锶Sr O还在1972年USSR 专利No.330119 的包装玻璃中作为一种组分。 其完整的组分如下 (重量百分数): 68 至73 的二氧 化硅S i O2, 1.8 至4.5 的氧化铝Al 2 O3, 0.02至1.5的三氧化铁Fe2O3,0.5至4

的氧化镁Mg O, 4 至9.5 的氧化钙Ca O, 2 至5.2 的氧化锶Sr O, 1 1 至1 3 的氧化钠Na 2 O, 0.5 至2 的氧化钾K 2 O以及0.2 至2 的二氧化锆Zr O2。

根据已公开的1976年日本专利申请No.51055310,二氧化锆ZrO2被包含在手表表盖玻璃中,其组成(重量百分数)在如下范围内变化:4至10的氧化铝Al2O3,0至5的氧化镁MgO,10至20的氧化钠Na2O,2至10的氧化钾K2O,0至10的氧化硼B2O3。其实际组成包含(重量百分数):65的二氧化硅SiO2,4的氧化铝Al2O3,0.017的三氧化铁Fe2O3,0.55的二氧化钛TiO2,0.7的氧化镁MgO,3.96的二氧化钴ZrO2,0.65的三氧化砷As2O3,10的氧化钠Na2O,9.5的氧化钾K2O,3.62的氧化硼B2O3以及3.92的氧化锌ZnO。

根据捷克斯洛伐克专利申请No.1344-91 (对应于欧洲专利申请No.92909183.3) 的概述部分中提及的无铅晶体玻璃类型被选用于人工和 机器制的普通类的或用雕刻、切割或其他装饰技术装饰 实用玻璃器皿。这些玻璃类型主要可被化学方法很好的 抛光,该玻璃适合于上述所有的用金刚石工具所作的切 割。

本发明涉及一种晶体无铅玻璃组合物, 该玻璃具有高于1.52的折射率, 且含有50至75%(重量)的二氧化硅SiO₂,0.05至10%(重量)的氧化铝Al₂O₃,0.05至15%(重量)的二氧化锆ZrO₂,0.001至2.5%(重量)的二氧化

铅Hf O2, 0.001至5% (重量)的二氧化钛Ti O2, 2至9% (重量)的氧化钙CaO, 0.001至6% (重量)的氧化镁MgO, 0.05至10% (重量)的氧化锌ZnO, 0.1至10% (重量)的氧化锌ZnO, 0.1至10% (重量)的氧化钾K2O, 5至16% (重量)的氧化钠Na2O, 0.05至2.5% (重量)的三氧化锑Sb2O3以及以三氧化二铁Fe2O3表示的在0.005至0.035% (重量)范围内的总铁含量,同时,这种玻璃进一步含有0.0001至1.25% (重量)硫酸盐SO42-和氯化物Cl-, 且0.00005到0.8105% (重量)的至少一种选自氧化铒Er2O3, 氧化钕Nd2O3,氧化钴CeO2,氧化钴CoO,氧化镍NiO,氧化锰和硒化合物。在任何情况下,所有这些组分的总和至少为99.6% (重量)。

鉴于杂质的最大值为0.4%(重量),在普通玻璃原料中所携带的所有这些化合物可以是,例如,氧化锶SrO,氧化铅PbO,氧化镉CdO,氧化铜CuO,三氧化砷As2O3,三氧化镨Pr2O3,氧化钐Sm2O3,氧化铬Cr2O3,氧化钒V2Os,三氧化铀UO3,二氧化钍ThO2,氟化物,等。

当有在0.001 至0.75% (重量)的硫酸盐 (SO_4^2)以及在0.001 至0.5% (重量)的氯化物Cl 一的存在下,通过三氧化锑Sb $_2O_3$ 或者如果需要通常在玻璃窑中与硝酸盐一起加入antimonitans 会使玻璃精炼更加加强。

在如下述组成的组中的至少一种组分的存在下,可获得高的透光性和完美的明亮澄清性,它们是:0.0 001到0.2%(重量)的氧化铒Er2O3,0. 0001至0.2% (重量)的氧化钕Nd2O3,0.001至0.2% (重量)的氧化铈CeO2,0.00005至0.0005% (重量)的氧化钴CoO,0.0001至0.005% (重量)的氧化镍NiO,0.001至0.200% (重量)以重计数 (re-count)氧化锰表示的氧化锰MnO2,以及0.0001至0.005% (重量)的以重计数 (re-count)硒化合物表示的硒。

玻璃的实用性及技术性能,特别是其可熔性以及部分地其折射率、其耐化学性和液相线温度将在如下述组成的组中的至少一种氧化物的存在下得到很好地改善,这些氧化物是: 0 . 0 5 至6 % (重量) 的氧化钡BaO, 0 . 0 0 1 至5 % (重量) 的氧化硼B2O3, 0 . 0 0 1 至1 . 5 的氧化磷P2O5,以及0 . 0 0 1 至1 . 5 % (重量) 的氧化锂Li2O。

关于折射率部分地关于平均色散和表面张力的进一步改进,有效地可使这种玻璃含有如下述组成的组中的至少一种氧化物,它们是: 0.05至5% (重量)的二氧化锡SnO2,0.05至2% (重量)的氧化镧La2O3,0.05至10% (重量)的氧化铋Bi2O3,0.001至0.1 (重量)的氧化钼MOO3,以及0.001至0.5% (重量)的氧化钨WO3。

这种类型的玻璃主要优点是用金刚石、金刚砂、电铝石 (electrite)工具时具有的好的切割和雕刻性能,用化学或机械方法时具有好的抛光性能,优异的光学特性,特别是高透光性和完善的明亮澄清性。从晶体玻璃类型的方面来看,其优异的耐化学性能也是

重要的,可以认为其可比较的或更优越的熔融、精炼、成型及冷却温度以及方便的结晶特性也是有利的。但其重要的优点存在于其不含有对卫生和环境有害的氧化铅之中。在其熔融过程中不挥发出与环境不利的氧化铅和砷,而这些正是铅晶体玻璃的制造过程中所使用的。由于它是完全不含铅的并且是作为所有的实用玻璃以及继而作为饮料瓶和家用使用,其所包含的显著的优点是没有不希望的以及有害健康的氧化铅进入浸出液中。

本发明的无铅晶体玻璃具有高于1.52的折射率,可用于人工或机器生产实用玻璃,制造普通类的且特别是采用雕刻、切割及进一步装饰的装饰性设计产品。这种类型的玻璃也可以作为有色玻璃的基础。这种玻璃对于其浸出液中有害性物质的含量而言是卫生无害的,其光泽能与含铅晶体玻璃相媲美。

本发明的玻璃可用于制造家庭和旅馆用玻璃制品,如小杯子,平底无脚酒杯,玻璃水瓶,碗以及用于装饰目的的各种形状和大小的容器,如花瓶、碟子等,还包括用于艺术设计和艺术品。

实施例

本发明将通过如下实施例进行详细说明:

实施例编号 玻璃组分	1	2 含量(重 	3 巨量百分数 	()	-
二氧化硅SiO2	63.883	64.857	63.170	64,363	
氧化铝Al ₂ O ₃	0,108	0.117	1.800	0.117	
二氧化锆ZrO2	7.522	6.111	5.820	5,081	

二氧化铪HfO2	0.233	0.189	0.180	2.219
•	0.012	0.010	0.009	0.011
	5.500	6,500	5.800	6.500
氧化镁MgO	0.087	0.103	4.072	0.103
氧化锌ZnO		5.500	2.500	3.000
氧化钾K ₂ O		4.000	4.000	4.000
		12.000	12.000	12.000
三氧化锑Sb ₂ O ₃	0.500	0.500	0.500	0.500
由三氧化铁Fe ₂ O:	3			
表示的铁含量	0.015	0.015	0.018	0.015
硫酸盐SO4 2-	0,004	0.003	0.003	0.004
氯化物Cl-	0.086	0.029	0.078	0.043
氧化铒Er ₂ O ₃	0.040	-	0.042	0.044
氧化钕Nd2O3	0.010	-	0.008	-
氧化钴CoO	0.00003	0.00005	0.00003	0.00004
以氧化锰MnO ₂ 含				
量表示的氧化锰	-	0.066	-	-
氧化硼B ₂ O ₃	-	· -	-	2.000
Σ组分	100.000	100.000	100.000	100.000
589.3加的				
折射率	1.5469	1,5456	1.5454	1.5450
t ₁₀₉₇₋₂ [°C] 1444	1470	1447	1426
t ₁₀₉] 1202	1222	1219	1194
t ₁₀₉₇₋₄ [°C] 1050	1068	1076	1050
t _{1097-7.65} [°C] 765	776	803	774
t ₁₀₉₇₋₁₃ [°C] 578	585	620	593

t ₁₀₉₇₋₁₄	5[°C]	542	550		558	
t液相线	[°C]	930	960	960	915	
抗水解性	(hydrol	itica	al resis	tance)		
HCl [C=0.0	01 mol					
• 1 ⁻¹],ml	C	.60	0.40	0.40	0.32	
实施例编	高号	5	6	7	8	
玻璃组分		含量 (重量百分数)				
二氧化硅S	iO ₂ 70	739	61,632	64.015	71.49	
氧化铝Al2		2.000		0.065	0.12	
二氧化锆Z		970	6,275	7.178	1.09	
二氧化铪H	• • • • • •		•	0.222		
二氧化钛T	i0 ₂ (0.027	1.000	0.011	0.02	
氧化钙CaO		7.640	6,000	5.000	6.64	
氧化镁MgO		0.020	0.016	0.013	0.01	
氧化锌ZnO	:	1.500	1.500	5.000	3.50	
氧化钾K20	:	3.400	5.800	4.500	3.60	
氧化钠Naz	0 1	2.570	13.000	12,000	12.57	
三氧化锑S	b ₂ 0 ₃	0.600	0.500	0.500	0.60	
由三氧化铂	失Fe₂O₃					
表示的铁台	全量	0.008	0.008	0.010	0.00	
硫酸盐SO。	2-	0.225	0.300	0.003	0.22	
氰化物Cl⁻		0.043	0.131	0.040	0.03	
氧化铒Era	εO ₃	0.020	0.050	0.085	0.02	
氧化钕Ndz	₂ O ₃	0.008	-	-	-	
氧化铈CeC	1	_	_	0.008	-	

氧化钴Co0	0.	000015	0.00005	-	0.00002
氧化镍NiO		-	-	-	0.0003
氧化硼B203		-	-	1.000	-
氧化锂Li ₂ O	(200	-	-	-
氧化锡SnO ₂		0	0.500	-	-
氧化铋Bi ₂ 0	3	-	2.000	-	-
氧化钼MOO3		-	-	0.050	-
氧化钨WO3		-	-	0.300	-
Σ组分		100.000	100.000	100.000	100.000
589.3nm的					
折射率	:	1.5204	1.5519	1.5408	1,5200
t _{log 7 -2}	[°C]	1466	1423	1453	1473
t _{log 7 -3}	[°C]	1194	1191	1209	1200
t _{log 7 =4}	[°C]	1027	1046	1057	1032
t _{log 7 -7.6}	s[°C]	717	770	769	721
t ₁₀₉ 7 -13	[°C]	520	588	581	523
t ₁₀₉ 7 -14.	s[°C]	484	555	547	487
t液相线	[.C]	920	895	897	920
抗水解性	(hydro	litical	resista	nce)	

the state of the state of the state of

实施例中对于tiogn=2为熔融温度, tiogn=4对应加工温度 (working te mperature), tiogn=7.65对应软

• 1⁻¹],ml 0.51 0.75 0.34 0.62

HCl [C=0.01 mol

化点温度, tios n=13 为较高退火温度 (Upper annealing temperature), tios n=14.5 对应较低退火温度 (Lower annealing temperature)。

以每毫升中0.01摩尔盐酸的消耗来表示的抗水解性值显示上述所有的玻璃能够满足所需的耐水解第三级的分级条件。通过升高所述玻璃中二氧化锆ZrO2、二氧化铪HfO2和氧化锌ZnO的含量,能够给出耐水解第二级的分级条件。

根据本发明给出的无铅玻璃类型的组分,同样也用于作为有色玻璃类型的基本组分,这些玻璃类型是采用常规的方法和已知的着色材料类型并且按目前已知的浓度组合的。